

F O

STRUKTURBESTÄMMNING med RÖNTGENDIFFRAKTOMETER

MÅLSÄTTNING.

Målsättningen för denna laboration är att beskriva principen för en röntgendiffraktometer och att visa hur ett röntgendiffraktogram åstadkommes. Vidare vill den visa hur man härur erhåller information om kristallstruktur, kristallorientering och kemisk sammansättning hos ett fast ämne.

FÖRBEREDELSE.

Du skall kunna besvara instuderingsfrågorna längst bak i detta lab.-PM.

Den bakomliggande teorin behandlas utförligare i avsnitten 2.1, 2.2, 3.1, 3.2 och 3.3 i Myers kompendium "Introductory Solid State Physics".

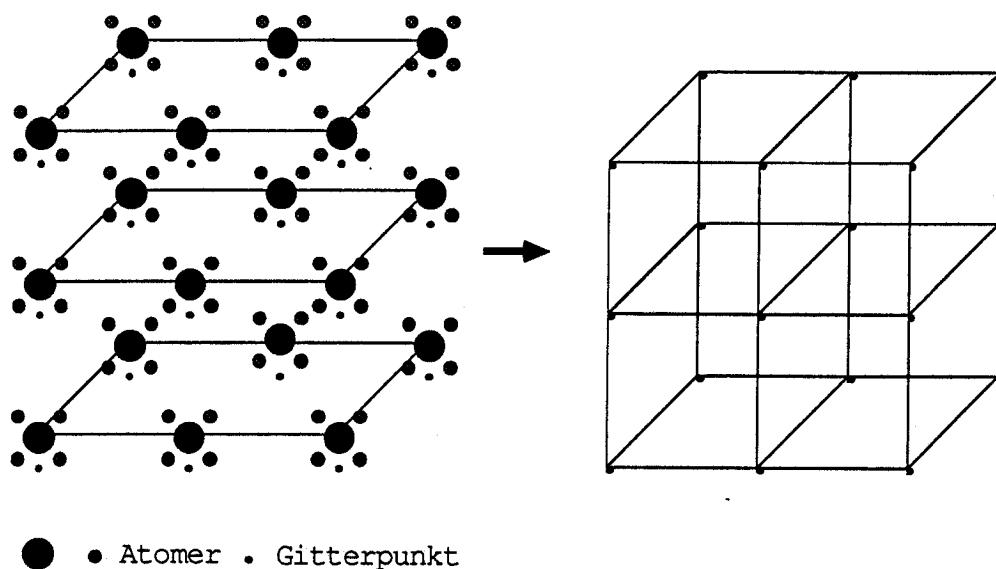
Tag med linjal och räknedosa.

UTFÖRANDE.

Två röntgendiffraktogram skall tas upp. Ett pulverprov och ett plant metallprov skall analyseras. Utifrån diffraktogrammen skall du ta reda på provens kristallstruktur.

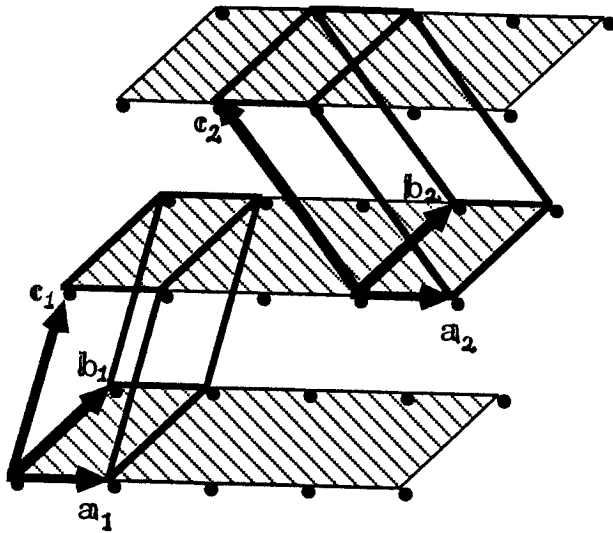
Ett antal uppgifter med anknytning till röntgendiffraktion skall också lösas.

KRISTALLSTRUKTUR



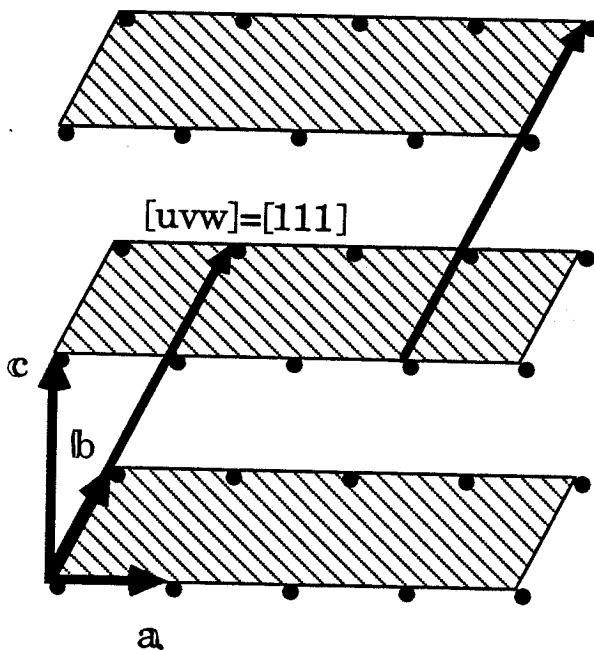
Figur 1. En kristall består av atomer ordnade med både när- och fjärrordning, Ett kristallgitter erhålles genom att placera in punkter i kristallen. Var punkt har exakt samma omgivning. Punkternas position kan väljas på ett oändligt antal sätt.

En fast kropp består av atomer. I en kristall är dessa ordnade i tre dimensioner på ett sådant sätt att både när- och fjärrordning kan urskiljas. Placera nu in fiktiva punkter i kristallen där punkternas positioner, relativt ekvivalenta atomer, är fixa, se figur 1. Det finns ett oändligt antal möjligheter att välja punkternas läge. Nästa steg är att bortse ifrån atomerna och endast betrakta punkterna, vilka beskriver ett matematiskt gitter. Var punkt har en identisk omgivning och hela gittret kan beskrivas av en cell, enhetscellen. Genom repetition av denna erhålles gittret. Observera att enhetscellen kan väljas på mer än ett sätt. Vektorena a , b och c beskriver den, se figur 2.



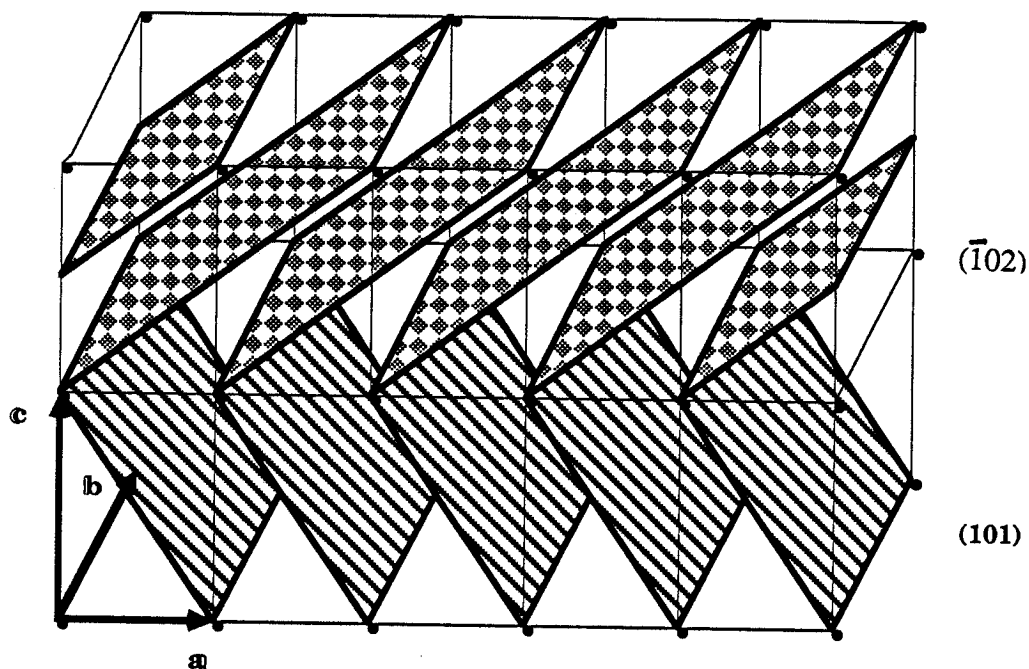
Figur 2. Figuren illustrerar två olika val av enhetscell i ett och samma gitter. Basvektorena a , b och c beskriver cellen.

En godtycklig riktning kan nu beskrivas med basvektorena, genom att placera in en vektor, parallellt med den sökta, med utgångspunkt i systemets origo. Vektorn går genom punkterna uvw , $2u2v2w$, $3u3v3w$ o.s.v., se figur 3. Beteckningen $[uvw]$ beskriver en specifik vektorn medan $\langle uvw \rangle$ betecknar en skara av vektorer vars riktningar är ekvivalenta ur symmetrisynpunkt.



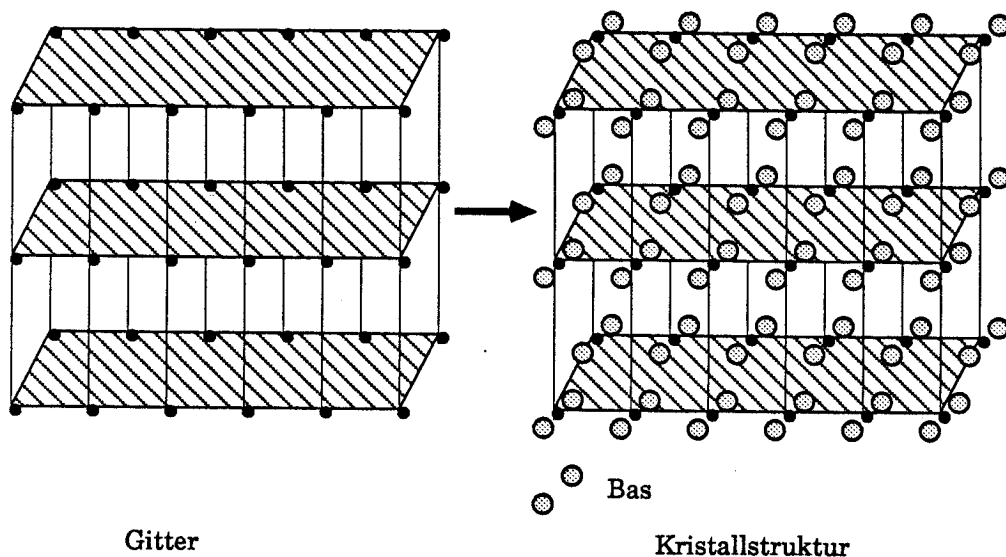
Figur 3. Riktningar i ett gitter.

Figur 4 visar exempel på plan i en gitterstruktur. Parallellt med vart plan finns en planskara med ekvidistanta plan. Indexen för planet erhålles genom att betrakta det plan som ligger närmast origo och notera skärningspunkterna med koordinataxlarna i det system som beskrivs av vektorerna a , b och c . Planet skär i a/h , b/k respektive c/l och planet samt planskaran betecknas (hkl) . Ekvivalenta planskaror betecknas $\{hkl\}$.



Figur 4. Plan och planskaror i ett gitter.

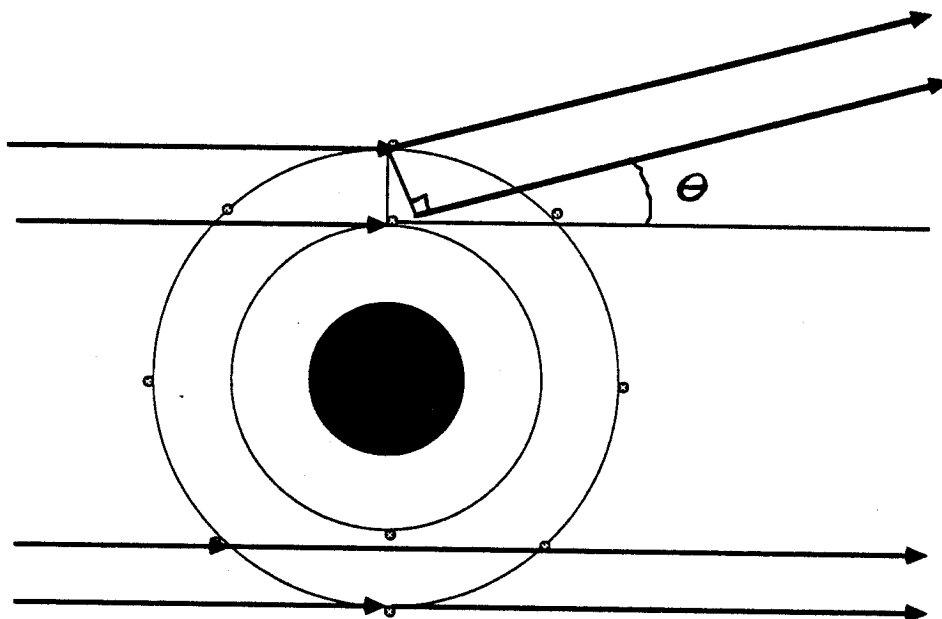
Låt oss nu placera in atomer antingen i eller vid sidan om gitterpunkterna. Atomernas placering relativt punkterna är densamma för hela gittret. Vi har nu en kristallstruktur som beskrives av gitterstrukturen samt atomernas placering däruti, d.v.s. en bas som placeras vid var gitterpunkt, se figur 5.



Figur 5. En struktur beskrivs av gitter samt bas.

RÖNTGENDIFFRAKTION

Röntgenstrålning är en elektromagnetisk våg som beskrivs av ett elektriskt fält vars styrka varierar liksom en sinusfunktion i var punkt i strålgången. Det elektriska fältet orsakar en oscillation hos var elektron som befinner sig i strålgången. Den oscillerande elektronen utsänder i sin tur röntgenstrålning, med samma våglängd som den inkommande röntgenstrålningen. D.v.s. elektronen sprider röntgen och den spridda strålningen är koherent med den inkommande. Varje elektron i en atom kommer att sprida röntgenstrålning och amplituden hos den i framåtriktningen spridda strålen är summan av amplituderna hos strålningen från varje elektron. Detta gäller ej för de

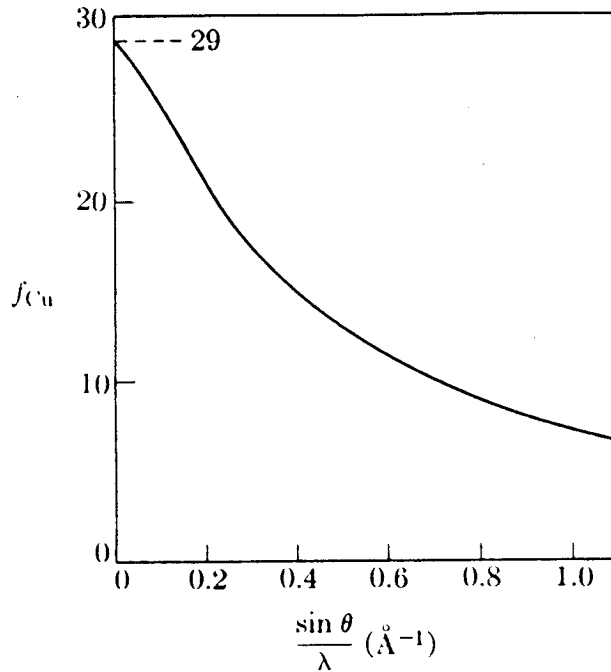


Figur 6. I den inkommande strålningens riktning är vägskillnaden noll mellan strålarna spridda ifrån de olika elektronerna i en atom, medan vägskillnaden ökar med ökande deviationsvinkel.

övriga spridningsvinklarna, och orsaken härtill framgår av figur 6. P.g.a.interferens mellan vågor som har gått skilda väglängder kommer amplituden att minska för ökande vinkel. Den atomära spridningsfaktorn definieras som

$$f = \frac{\text{amplitud ifrån en atom}}{\text{amplitud ifrån en elektron}} \quad (1)$$

f beror på våglängden och skiljer sig också mellan olika atomer. I figur 7 är f plottad som funktion av $\sin\theta/\lambda$ för koppar. Notera att $f=29$ (d.v.s. atomnumret för koppar) i framåtriktningen.



Figur 7. Spridningsfaktorn f som funktion av $\sin\theta/\lambda$ för koppar (ref. 2).

En kristall består av flera atomer som är ordnade i ett periodiskt gitter. Den spridda röntgenstrålningen ifrån en kristall är summan av den diffrakterade strålningen ifrån alla atomer i kristallen. Låt oss därför börja med att betrakta två atomer, se figur 8. Den spridda strålningen ifrån atom A är

$$\frac{\phi f}{r} \cdot \exp[i(\mathbf{k}'\mathbf{r}-\omega t)] \quad (2)$$

och ifrån atom B

$$\frac{\phi f}{r} \cdot \exp[i(\mathbf{k}'\mathbf{r}-\omega t)] \exp[i\Delta] \quad (3)$$

där

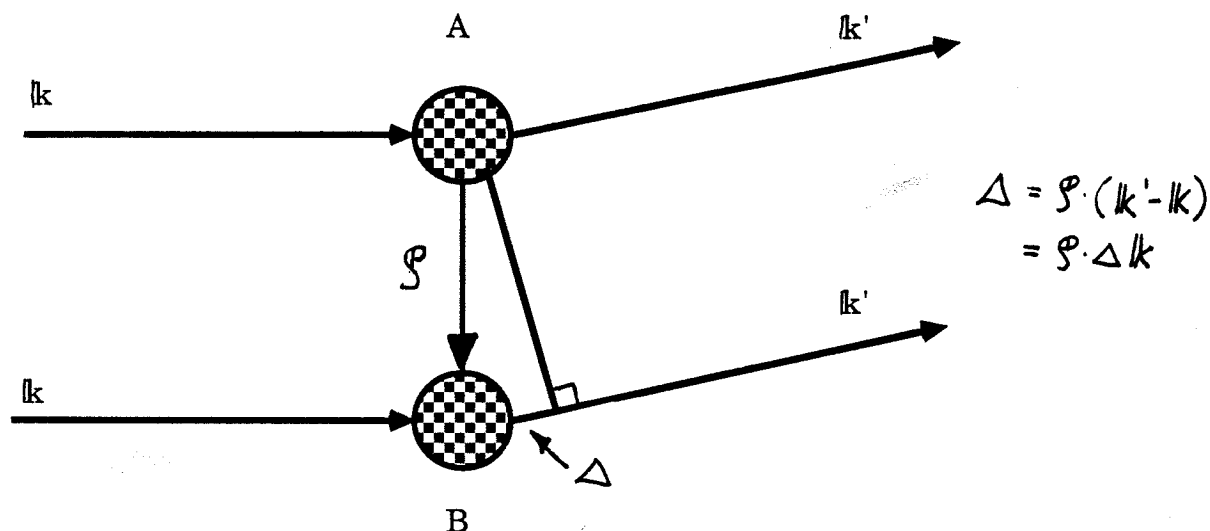
$$\Delta = \oint \Delta \mathbf{k},$$

ϕ = amplituden hos den infallande vågen ,

f = den atomära spridningsfaktorn för A och B

och övriga beteckningar är enligt figur 8. Den totala spridda strålningen i riktningen \mathbf{k}' kan därmed skrivas

$$\frac{\phi f}{r} \exp[i(\mathbf{k}'\mathbf{r}-\omega t)] \{1+\exp i\Delta\}. \quad (4)$$



Figur 8. Två atomer A och B som sprider röntgenstrålning i riktningen k' .

Nästa steg är att betrakta en kristall som består av ett antal enhetsceller med endast en atom i var cellhörna. Uttrycket för den spridda strålningen är då

$$\exp[i(k'r - wt)] \sum_j \exp[i\Delta_j] \quad (5)$$

där summationen sker över samtliga atomer i kristallen. Atomerna är placerade i punkterna (m,n,p) , d.v.s. $\mathcal{J} = ma + nb + pc$ där $m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, vilket innebär att

$$\sum_j \exp[i\Delta_j] = \sum_j \exp[i(m_j a + n_j b + p_j c)] \Delta k'$$

Amplituden når maximivärden då

$$\Delta k' = G_{hkl} \quad (6)$$

där G är en reciprok gittervektor och skrives

$$G_{hkl} = h \frac{2\pi b \times c}{a \cdot b \times c} + k \frac{2\pi c \times a}{b \cdot c \times a} + l \frac{2\pi a \times b}{c \cdot a \times b} = hA + kB + lC \quad (7)$$

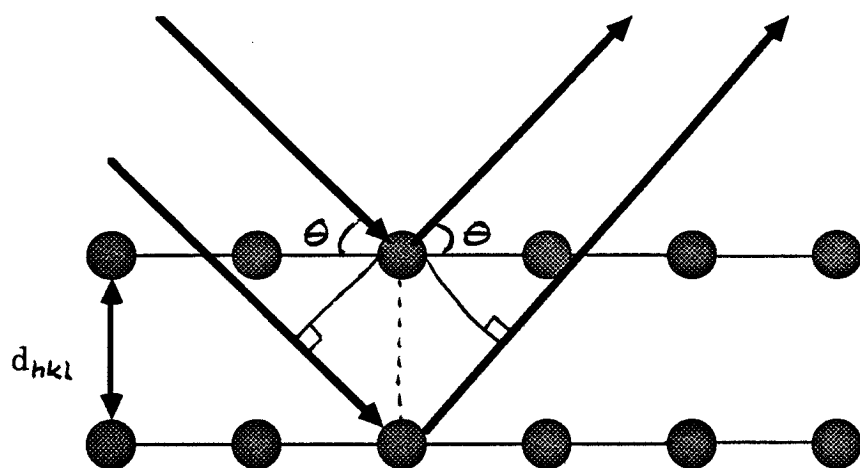
Detta innebär att diffraktion endast erhålles i de riktningar k' som uppfyller villkoret

$$k' - k = G_{hkl} \quad (8)$$

vilket leder till Braggs lag (se ref. 1 sidan 36),

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad \lambda = \text{våglängd}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

se figur 9.



Figur 9. Illustration av Braggs lag.

I en godtycklig kristall finns det en bas till var gitterpunkt och basen kan bestå av flera atomer av olika slag. Eftersom atomerna är periodiskt ordnade är det tillräckligt att endast betrakta enhetscellen för att finna de relativa intensiteterna. Den intressanta faktorn blir

$$\sum_j f_j \exp[i\Delta_j] \quad (10)$$

vilken här blir

$$\sum_j f_j \exp\{2\pi i[(u_j a + v_j b + w_j c)]\} \mathbf{G}_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)] = F_{hkl} \quad (11)$$

där

F_{hkl} = strukturfaktorn

u_j, v_j, w_j = koordinaterna för atomerna i basen

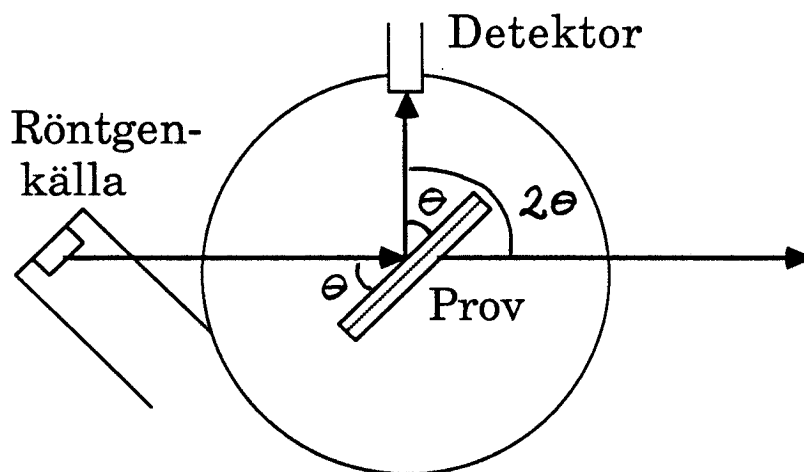
h, k, l = Miller indices för de diffrakterande planskarorna

f_j = den atomära spridningsfaktorn för atom j

$|F_{hkl}|$ anger förhållandet mellan amplituderna hos strålningen ifrån en enhetscell och en elektron. Intensiteten hos den diffrakterade strålningen är proportionell mot $|F_{hkl}|^2$.

RÖNTGENDIFFRAKTOMETERN

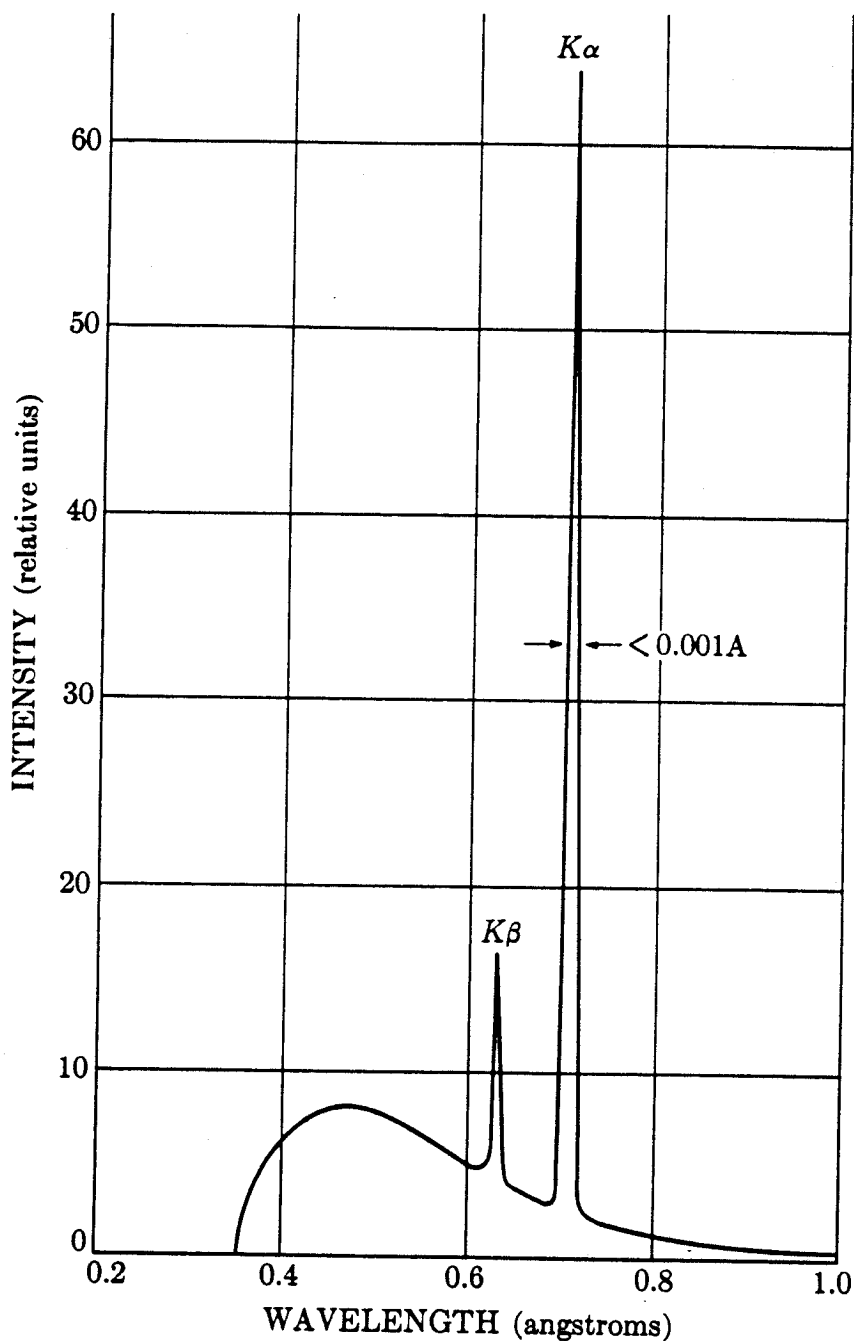
Det finns i huvudsak två typer av röntgendiffraktometrar varav den ena analyserar enkristaller och den andra polykristallina prover. Vi skall här koncentrera oss på den senare typen. Den består, se figur 10, av ett röntgenrör varifrån monokromatisk röntgenstrålning faller in mot provet. Detta kan rotera kring en axel vilket innebär att infallsvinkeln mot provet är varierbar. Diffrakterad strålning detekteras via en detektor på en arm vilken också kan rotera kring samma axel som provet. Oftast används denna typ av diffraktometer så att provet bildar vinkeln θ med den infallande strålningen samtidigt som detektorarmen bildar θ med provet och 2θ med den infallande röntgenstrålningen. Under en analys ändras θ kontinuerligt och en skrivare registrerar intensiteten hos den diffrakterade strålningen som funktion av vinkeln, d.v.s ett diffraktogram erhålles.



Figur 10. En schematisk skiss över de väsentligaste delarna i en röntgendiffraktometer.

Röntgenröret

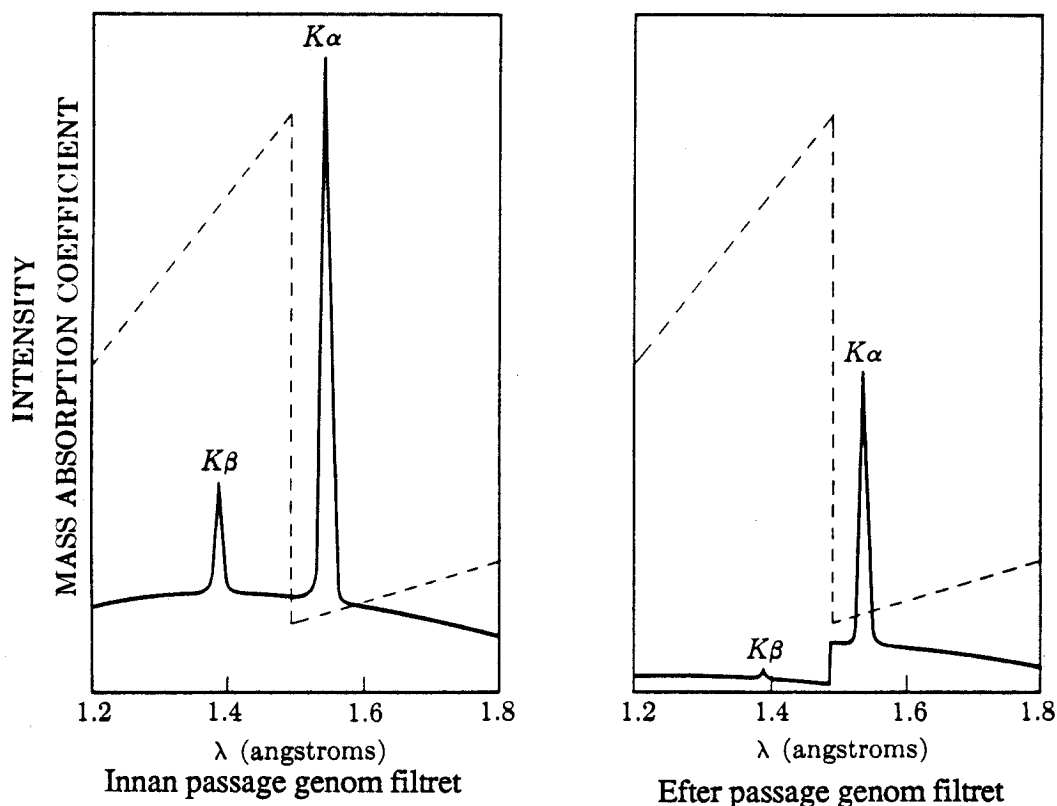
Röntgenstrålningen alstras genom att elektroner, som emitteras ifrån en glödtråd, accelereras av ett elektriskt fält mot en anod. Elektronerna ger upphov till både s.k. bromsstrålning och karakteristisk strålning. Den senare härrör ifrån övergångar i atomerna i anodmaterialet, se figur 11. Det är den karakteristiska strålningen som utnyttjas vid diffraktionsanalysen, och olika anodmaterial ger olika våglängder hos den karakteristiska strålningen. Anoden måste vattenkylas eftersom den största delen av elektronernas energi omvandlas till värme.



Figur 11. Ett röntgenspektrum ifrån en röntgenkälla med en anod av molybden. Accelerationsspänningen är 35 kV (ref. 2).

Filter

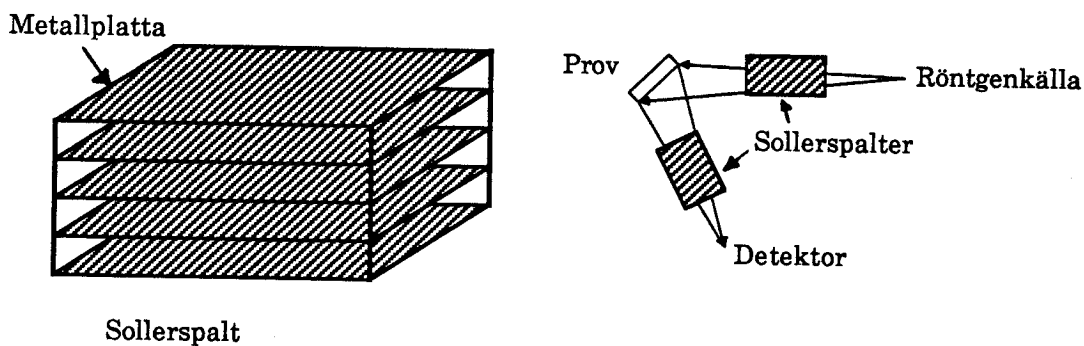
Strålningen ifrån röntgenröret innehåller fler än en karakteristisk linje, se figur 11. Genom att placera ett filter vars absorptionskant är mellan k_{α} - och k_{β} -linjerna dämpas de senare, se figur 12. Liknande effekt kan åstadkommas med en kristall som placeras i strålgången. Kristallen är då orienterad så att braggvillkoret är uppfyllt för den önskade våglängden.



Figur 12. Illustration av effekten hos ett nickelfilter i strålgången ifrån ett röntgenrör med kopparanod. Den heldragna kurvan avser röntgenstrålningen medan den streckade gäller för absorptionen hos filtret (ref. 2).

Kollimator

En kollimator har till uppgift att parallellisera röntgenstrålningen. Kollimatoren kan bestå av ett antal tunna och parallella metallplattor med mycket små mellanrum, en s.k. Sollerspalt. Den har till uppgift att absorbera de strålar som avviker ifrån det plan som beskrivs av detektorarmen då den roterar, se figur 13.

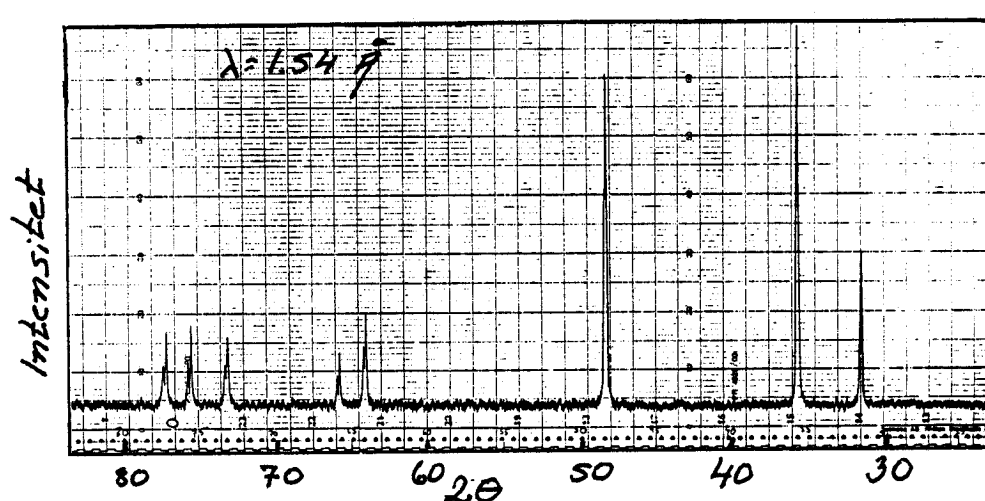


Figur 13. En Sollerspalt och dess placering i en röntgendiffraktometer.

Detektor

Många detektorer fungerar enligt principen att röntgen joniserar atomer antingen i en gas eller i ett fast material. I vårt fall skall vi använda oss av en proportionaldetektor. Den har kort dödtid och den utgående signalens amplitud är proportionell mot röntgenstrålningens energi. Icke önskvärd energi kan därför avskiljas genom s.k. pulshöjdsdiskriminering.

UTVÄRDERING



Figur 14. Ett röntgendiffraktogram för ett TiC-prov.

Figur 14 visar ett röntgendiffraktogram av TiC. Diffraktogrammet tjänar som ett fingeravtryck av det analyserade provet. Intensitetstopparna svarar mot de riktningar där diffraktion erhålles och motsvarande planavstånd beräknas med Braggs lag. Intensitetsfördelningen bär information om bl.a. atomernas placering i gittert, dvs basen. De starkaste reflexerna för en stor mängd föreningar är tabellerade i "Hanawalt Method Search Manual". Detta är ett uppslagsverk som kommer ut årligen, eftersom det ständigt tillkommer data om nya föreningar samt p.g.a. att tidigare data förfinas. I anslutning till varje förening finns ett nummer som hänvisar till ett ASTM-indexkort, se figur 15. Kortet innehåller uppgifter om bl.a. gitterparametrar. Där finns också uppgifter om hur de redovisade reflexerna har erhållits, vilket innebär information om t.ex. provberedningsmetod och röntgenkälla. Provberedningsmetoden är viktig eftersom den påverkar den inbördes intensitetsfördelningen mellan reflexerna.

INSTUDERINGSFRÅGOR

1. Varför skall provet vara polykristallint vid den typ av röntgendiffraktometri som beskrivs i handledningen?
2. Varför har provberedningsmetoden inverkan på diffraktogrammet?
3. Varför har de olika topparna i diffraktogrammet olika intensitet?
4. Hur ser diffraktogrammet ut om provet består av fler än en förening? Hur löses ett sådant diffraktogram?
5. Jämför egenskaper (t. ex. optiska och elektriska) hos grafit och diamant. Vilket eller vilka grundämnen består de av? Vad orsakar skillnaderna i egenskaper?

ARBETSUPPGIFTER FÖR F0

Samtliga uppgifter gäller en röntgendiffraktometer, vars röntgenkälla har en kopparanod.

1. Bered ett prov för röntgendiffraktometern. Sätt in det och gör nödvändiga inställningar på instrumentet.

Diffraktogrammet är klart efter ca. en timma. Tag då ut provet och starta istället en analys av ett valsat metallprov.

Lös följande uppgifter under analysernas gång.

2. Röntgenstrålningen som används vid upptagning av diffraktogram är skadlig för oss människor. Vi måste därför skydda oss mot den genom att omge strålgången i diffraktometern med ett absorberande material. Beräkna den tjocklek, som krävs hos en jämplåt för att absorbera 50 respektive 90% av röntgenstrålningen. Jämför resultatet med bly.

3. Det förekommer ofta att material är belagda med tunna ytskikt. Ett exempel härpå är skärverktyg av wolframkarbid, som beläggs med titankarbid eller titannitrid för att ge verktyget en längre livstid. De tunna ytskikten kan också användas till att ge ett behagligt intryck t. ex. guldplätering. Det har förekommit bedrägerier där t. ex. metallackor, som endast har varit belagda med ett tunt ytskikt av guld, har ugivits för att vara av rent guld. Antag att en platta av bly är belagd med guld. Beräkna den minsta tjockleken av ett guldsikt, som krävs för att dölja blymetallen vid en diffraktionsanalys.

4. Diffraktogrammet ger information om vilka föreningar, som ingår i det analyserade provet. Det är också möjligt att beräkna ett diffraktogram för ett prov med känd kristallstruktur. Illustrera detta genom att besvara nedanstående frågor samt utföra följande uppgifter.

a) Vilken kristallstruktur har wolfram?

b) Skriv upp uttrycket för strukturfaktorn F_{hkl} för wolfram.

c) Vilka reflexer är förbundna? Motivera utifrån strukturfaktorn.

d) Skriv upp uttrycket för planavståndet i en wolframkristall.

e) Beräkna de fem största planavståndet, som ger upphov till reflexer i diffraktogrammet.

f) Beräkna 20-värdena för de planavstånd, som Du beräknade i e).

g) Studera multipliciteten hos respektive reflex. M.a.o. hur många planskaror (hkl) ger upphov till en och samma reflex?

h) Slå upp wolfram i "Inorganic Materials Alphabetical Index". Titta också i motsvarande ASTM-indexkort. Stämmer resultaten?

5. Lös det första diffraktogrammet.

a) Vad bestod provet av?

Vilket ASTM-indexkort innehåller ytterligare information om kristallstrukturen ifråga?

b) Stämmer de relativa intensiteterna överens med de tabellerade?

6. Det andra diffraktogrammet kräver en annorlunda utvärderingsmetod p.g.a. att de relativa topphöjderna ej överensstämmer med de, som tabellerats i "Inorganic Materials Alphabetical Index".

a) Vad orsakar avvikelserna? (Ledning: Tänk på probeberedningsmetoden.)

b) Antag att metallen har en kubisk kristallstruktur, vilket gäller för de flesta metaller. Tag, utifrån detta antagande, reda på gitterparametern hos metallen. Tänk på att en del reflexer kan saknas p.g.a. kristallsymmetrin.

c) Vad är det för gitter?

d) Vilken metall bestod provet av?

e) Vad händer om Pd löses in i strukturen?

f) Hur avspglas detta i ett diffraktogram?